

esp@cenet document view

1/1 ページ

STEEL NITRIDING METHOD**Publication number:** CN1067929**Publication date:** 1993-01-13**Inventor:** YOSHINO AKIRA (JP); TAHARA MASAOKI (JP)**Applicant:** DAIDO OXYGEN (JP)**Classification:****- International:** C23C4/02; C23C4/18; C23C8/02; C23C8/26; C23C8/34;
C23C4/02; C23C4/18; C23C8/02; C23C8/06; C23C8/24;
(IPC1-7): C23C8/26**- European:** C23C4/02; C23C4/18; C23C8/02; C23C8/26; C23C8/34**Application number:** CN19911004154 19910624**Priority number(s):** CN19911004154 19910624; EP19910305033 19910604**Also published as:**

EP0516899 (A1)

EP0516899 (B1)

CN1032375C (C)

Report a data error here**Abstract of CN1067929**

This invention discloses a process to nitridize steel product for forming a uniform nitridized layer with a certain thickness on the surface of the steel product. the steel product is first fluorized in a combined atmosphere of fluorine and inertial gas and then nitridized in the atmosphere of nitriding gas under heating condition for both.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1032375C



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91104154.0

[51]Int.Cl⁶

C23C 8/26

[45]授权公告日 1996 年 7 月 24 日

[24]颁证日 96.4.13

[21]申请号 91104154.0

[22]申请日 91.6.24

[73]专利权人 大同酸素株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 吉野明 田原正昭 仙北谷春男

北野宪三 濂辉男

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

标事务所

代理人 徐汝巽

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 钢的氮化方法

[57]摘要

本发明涉及在钢制件上或钢制件中形成均匀有深度的氮化层的方法。钢制件在加热条件下于氮和惰性气体组成的混合气气氛中氮化，然后在加热条件下于氮化气气氛中进行氮化。

权 利 要 求 书

1. 一种钢的氮化方法，其特征在于钢制件在加热条件下于氟和惰性气体组成的混合气体气氛中进行氟化，然后于氮化气体的气氛中在加热条件下进行氮化。

2. 一种钢的氮化方法，其特征在于钢制件在加热条件下于氟、三氟化氮和惰性气体组成的混合气体气氛中进行氟化，然后在加热条件下于氮化气的氛围中氮化。

说 明 书

钢的氮化方法

本发明涉及钢的氮表面硬化渗氮方法，该方法包括将钢制件进行有利于产生较深和均匀的氮化层或氮化表面的特别处理。

为改进钢的耐磨性、耐蚀性和诸如疲劳强度之类的机械强度，一般是在钢的表面上形成一层氮化层或氮化表面。典型技术是单独采取氨气或氨与含碳源气体（RX气）的混合物的氮化（气体氮化，气体软氮化）法。这类方法在方法的稳定性上是存在问题的，因为当处理合金钢制件或有复杂构形的钢制件时，所得到的氮化外表趋于不能平整。

钢制件一般是在不低于500℃的温度下进行氮化的，此时钢表面的氮吸收或氮扩散不仅要求没有有机或无机物污渍，而且也要求无氧化膜。再者钢的表面本身也必须有高的活性。但实际上在这种氮化过程中是不可能阻止氧化薄膜的形成和得到完全活化的钢表面的，以奥式不锈钢制件为例，在将其装入氮化炉之前通常是用氢氟酸—硝酸以从其表面清除钝化薄膜的，但要完全除去钝化薄膜是比较困难的，要完全活化钢的表面层也是不可能的。因此，几乎没有可能形成满意的氮化外层。而且在氮化前除去有机或无机污渍一般是用碱去油渍或用例如三氯乙烯作有机清洗的。但最近的反污染细则规定（控制臭氧层的破坏）使至今所用的最有效的清洗方法—有机清洗不能应用，这也是形成满意氮化外表的一主要障碍。

在此情况下，本发明的发明人曾有发现，即在钢制件氮化前进行在如 NF_3 的含氟气体掩蔽和加热条件下氟化，再进行氮化，则钢表面的清洗（除去有机和无机污渍并除去氧化膜）和活化就可实现。而得到满意的氮化外表，此技术已在日本和美国申请了专利（日本专利申请号1-177660和美国专利申请号479,013，申请日1990.2.12）。在本方法中，钢制件道德在炉中加热并与如 NF_3 之类的气体接触进行预处理。结果，活化氟原子破坏了粘附在钢表面上的有机和无机污渍成分得到了清洁的钢表面，同时钢表面上的钝化膜（包括氧化膜）转变成了氟化物膜，覆盖并保护着钢表面，此后再将钢制件进行氮化。在此氮化工艺中，上述的氟化物膜在加热下被引入炉内的由含氮源的氮化气体（如 NH_3 ）和 H_2 组成的混合气体所破坏。特别是所说的氟化物膜的破坏和除去，留下了清洁和活化的钢表面，而氮化气体中的氮原子迅速渗透并扩散入清洁、活化的钢表面形成了均匀而较深的氮化外表。但是，尽管 NF_3 气有上述所需要的性能，它的缺点是费用高，再者，要进行适合的氟化需要有相当高的温度（280—500℃），即有相当大的能量消耗，这就增加了处理费用。

对上述情况进行了研究后，本发明以提供一种钢的渗氮方法作为其目的，这种方法能形成均匀和较深的氮化外表，费用较低。

为达到上述目的，本发明一方面针对一种钢的氮化方法，其特征是在加热条件下于氟—惰性气体混合物掩蔽下氟化钢制件；然后在加热条件下于氮化气体掩蔽下氮化同一制件；另一方面是针对一种钢的渗氮方法，其特征是在加热条件下于氟—三氟化氮—惰性气

体混合物掩蔽下氟化钢制件，然后在加热条件下于氟化气体掩蔽下氟化同一制件。

本发明的发明人为降低用 NF_3 作为氟化气体的氟化法的费用曾进行了一系列的研究，发现以前在上述采用 NF_3 作为氟化气体的基本发明的研究阶段中认为不适合于氟化的氟(F_2)实际上有极好的氟化活性，而且氟可在比 NF_3 低得多的温度下完成氟化。本发明就是基于上述的发现。

因此，本申请的第一个发明是针对采用 F_2 和如 N_2 之类的情性气体的混合物的氟化工艺。用这一技术，在约 $150-300^\circ\text{C}$ ，优选约 $200-250^\circ\text{C}$ 的相对低的温度范围就能完成基本氟化。第二个发明涉及采用由 N_2 、 F_2 和 NF_3 组成的混合的氟化工艺。后者工艺可在低于先有技术工艺中使用 NF_3 作为氟化气体要求的温度范围，即约 $200-400^\circ\text{C}$ ，优选约 $250-300^\circ\text{C}$ 的温度下完成氟化，虽然这一温度范围略高于前述工艺采用 N_2 和 F_2 组成的混合物作为氟化气体所要求的温度范围。因此，发现在单独使用 F_2 ($\text{F}_2 + \text{N}_2$)和单独使用 NF_3 ($\text{NF}_3 + \text{N}_2$)时的氟化温度之间有高至 $100-150^\circ\text{C}$ 的温度差。应当知道，本发明中的氟化，如果需要的话，可在上述的温度范围之外的温度下进行，例如最高采用约 500°C 。可用的 F_2 不仅是熔融电解法或类似方法形成的一般 F_2 ，也可用含氟化合物如 BF_3 、 CF_4 、 HF 、 SF_6 、 C_2F_6 、 WF_6 、 CHF_3 、 SiF_4 在热裂装置中进行热裂解形成的 F_2 (气)。在本发明中使用的 F_2 包括由热裂解产生的 F_2 。

下面对本发明作详细的叙述。

按照本发明，上述的氟化采用 (1) $N_2 + F_2$ 混合气体或 (2) $N_2 + F_2 + NF_3$ 混合气体。

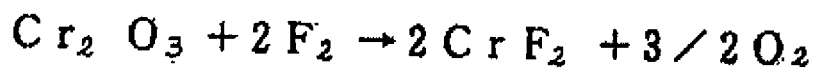
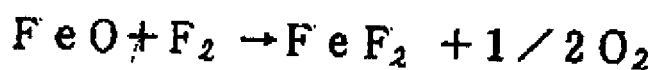
在 (1) 的情况下， $N_2 + F_2$ 为二元混合物， F_2 的浓度设定为 0.05 至 20% (体积，下同)。使用 F_2 的缺点是，在高浓度下氟化难于控制，因为 F_2 是高活性的；在不超过 1% 的低浓度时 F_2 虽很容易控制，但对于有足够表面硬化的钢来说，需要有较长时间的处理。因此，优选的 F_2 浓度为 3—10%。在 (2) 的情况下，使用 $F_2 + NF_3 + N_2$ 混合气体，优选的 F_2 浓度为 1—5%，优选的 NF_3 浓度为 1—20%。在使用 $F_2 + NF_3 + N_2$ 三元混合物时， F_2 和 NF_3 的比例决定于预定的氟化时间和温度。因此，因为较长的氟化时间意味着较长的工作时间，三元气体混合物中 F_2 / NF_3 比应考虑这一情况和氟化气体的价格来决定。

本发明的底钢包括各类钢，如碳钢、不锈钢等，这些钢不限于形状，可以是板状或圆状或者甚至是一颗螺丝的加工形状或其他。本发明的底钢也不限于所说的那些钢，还包括所说钢的合金和基于所说的钢与以其他金属补充的合金。

按照本发明，底钢是按两种方法处理的：(A) 用第一加热处理炉进行氟化处理，然后用第二处理炉进行氮化；或 (B) 在具有氟化室和氮化室的同一加热处理炉中进行处理。

如果用 (a) 的加热处理炉氟化和加热处理炉进行氮化的底钢处理，其方法包括下述步骤：第一，在所说的加热处理炉中按下述

方法进行氟化：将欲表面硬化的钢制件置于第一加热处理炉中加热至 $150-300^{\circ}\text{C}$ ，最好是 $200-250^{\circ}\text{C}$ ；在同样条件下将氟 ($\text{F}_2 + \text{N}_2$) 引入加热处理炉并将钢制件于所说的氟气中保持在上述相同温度下约 $10-120$ 分钟，最好是约 $20-90$ 分钟，或为取得更好的效果约 $30-60$ 分钟。如果使用由诸如 BF_3 之类的化合物裂解产生的 F_2 ，就需在加热炉前置一裂解装置或置于加热炉邻近。上述化合物热裂解后所形成的 F_2 与 N_2 混合，将混合物导入加热炉。按此步骤钢表面上的钝化膜（主要由氧化物组成）转变成了氟化物膜。此反应例如是按下面的反应方程进行的：



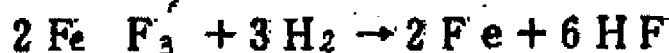
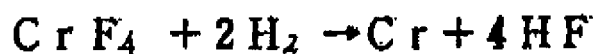
上述的处理分别用加热处理炉进行，例如图 1 中所述的加热处理炉。

在附图中，代号 1 表示钟形外壳，2 表示筒形内壳，处于外壳之内；整体安置在外壳 1 的顶部的是一框架结构 10，具有连接装置 10a 以与吊车等的吊钩连接；整体安置在内壳 2 顶部的是一形结构 11，具有连接装置 11a 以与吊车等的吊钩相连接；在内壳 2 里形成的是一氟化室，壳 1 和壳 2 之间的空间构形一加热腔。代号 3 代表装入壳 2 和自壳 2 取出的钢制件。钢制件 3 置于有中心孔 14 的平台 15 上，并在从中心孔 14 向上伸展的第一筒形金属网 16 和从平台四周向上伸展的第二筒形金属网 17a 间的空间通过插入的多孔分隔器 17b（各有一中心孔）分成几部分，代号 4 代表在外壳 1 下部周墙上形成的安装燃烧器的孔，4a 代表外壳 1

顶墙上的排放口，5为基底，6为使炉内气氛循环的风扇，对准平台15的中心孔14，通过中心孔14和筒形金属网16从上使炉内气氛循环。7为热交换器，置于从所说内壳的基底向下伸的管7a的中间。8为强制冷却循环鼓风机，置于热交换器7的管7a下游。9为将氟气引入内壳2的导管。12a为从内壳2排放废气管道，在其中部分成二路，即支管17和19，17安装阀门18，19安装阀门20和真空泵21。当内壳2中的废气压力高时使用支路管线17；当废气压力低时使用支路管线19以真空泵的吸力抽真空，12为连接于所说废气管12a末端的抗污染装置，该抗污染装置包括一对横向的活性炭柱22，每柱外有加热线圈23所缠绕和一鳍形热交换器24，其功能是使导入活性炭柱22的废气由剩余 F_2 等与活性炭的热反应转变成无害的 CF_4 ，并进入鳍形热交换器24进行冷却。13为一安装于从所说热交换器24引伸的管25上的清洗器，清洗器内盛水，其功能是将管25的废气以气泡形式通过使HF部分溶解于水（HF是内壳2中 F_2 与 H_2O 和 H_2 反应的副产物）。

使用此热处理炉时，氟化是按如下步骤进行的：用吊车钩（未示出）连接10a和11a将所说的外壳1和内壳2吊起，将底钢3放置在平台15上，放下内壳2和外壳1至原位置（示于图1），然后将置于燃烧孔4的燃烧器（未示出）的火焰热量辐射入外壳1和内壳2之间形成的加热腔内，内壳2中的钢制件3由此被加热。然后将诸如 NF_3 等的含氟气体从其底部通过管9引入内壳2进行氟化，氟化时间约为30—60分钟，如上已述及。

其氮化是按下述步骤进行的：因为经氟化处理后的钢制件3被氟化物膜所覆盖，甚至暴露于大气中也能保持完整而没有表面氧化作用，在这种条件下的钢制件可以贮存，也可以在所说的第二加热炉中立刻进行氮化，进行氮化的第二加热炉在结构上类似于上述的第一加热炉。方法是将第二加热炉A'的内壳2和外壳1吊起，将钢制件3堆放于平台上，再将内壳2和外壳1放回原位，然后将燃烧器的火焰热量辐射入内壳2和外壳1之间的空间内在480—700℃的氮化温度下加热内壳2中的钢制件。此时将NH₃或由NH₃和含碳源的气体混合物从加热炉底部分之管9引入炉中并将钢制件在此条件下保持120分钟左右或更长，在此方法中，所说的氟化物膜被H₂或小量的水（氮化反应的副产物）还原或破坏，其反应例如可按下述的反应方程进行，以得到活化的钢表面。



关于氟化物膜的去除，可在引入氮化气体之前引入N₂和H₂的混合气或H₂气将薄膜破坏，而且此方法之选择可以避免副产物氟化铵所带来的麻烦。

在所形成的活化的钢表面上，由氮化气体衍生的活性氮进行作用并渗入和扩散入钢制件。结果，由钢制件的表面向其内部，形成均匀的含氮化物（如CrN，Fe₂N，Fe₃N和Fe₄N）的超硬化合物层（氮化物层）且有足够的深度，其后是N原子的硬扩散层组成，上述化合物层和扩散层构成整个氮化外表。

在单一热处理炉（B）中进行氮化和氮化的情况下，是采用例

如图 2 结构的加热炉的。图中，1 代表加热炉，2 代表盛装金属制件（未示出）的金属篮，3' 代表加热器，5' 代表排废气管，6' 为绝缘墙，7' 为炉门，8 为风扇，10' 为支撑柱，12' 为真空泵，13' 为废气处理装置，21' 为有绝缘墙的炉体，其内部由隔离墙或窗板 22' 将其分成室 23' 和 24'，隔离墙可以自由启闭，隔离墙 22' 使室 23' 和 24' 保持气密并对热绝缘，可以垂直上下滑动启闭（如图），23' 代表氟化室，24' 代表氮化室，23' 和 24' 各有一支承金属篮 2' 的基体 25'，25' 由一对轨道组成，其安置能使金属篮 2' 沿轨道选择性地滑入氟化室 23' 或氮化室 24'。26' 为将氟化气体导入氟化室 23' 的气体引入管，27' 为温度传感器。氟化室 23' 前方以水平方向驱动的盖 7' 可松脱地盖住。28' 为将氮化气体引入氮化室 24' 的氮化气体管。

在上述的加热炉中，氟化按下述步骤进行：首先将盛有钢制件的篮 2' 置于氟化室 23' 中，升高氟化室 23' 的内部温度将钢制件加热至 150—300℃，在此条件下将含氟气体（ $F_2 + N_2$ ）引入室中进行氟化 30 至 60 分钟。氟化完毕后将氟化室 23' 通风排掉气体。

然后，按下述方法进行氮化：将上述隔离墙打开，将钢制件和金属篮 2' 作为整体一起转移至氮化室 24'，关闭隔离墙，此时升高氮化室 24' 的内温至 480—600℃以加热钢制件并将 H_2 引入氮化室保持 1 小时，覆盖钢表面的氟化物膜即被破坏而暴露制件的基体表面。然后，将氮化气体，即由 NH_3 、 N_2 、

H_2 、 CO 和 CO_2 组成的混合气体引入氮化室24'在该温度下进行氮化4—5小时。此后，将室内温度降至350—450℃，在此条件下引入由 H_2 和 N_2 组成的混合气或由 N_2 、 H_2 和 CO_2 组成的混合气进行清洗1小时，此后，将氮化室24'中的废气排放掉并开启隔离墙22'。然后将钢制件和金属篮2'作为一整体转移至氟化室23'并关闭隔离墙22'，接着在该条件下进行冷却。冷却是由气体引入管26'将氟气引入氟化室23'。如此处理的钢制件具有较深或均匀的氮化外表。钢制件的氟化加热可以在氮化室24'中进行，即将钢制件直接置于氮化室中并进行加热，然后开启隔离墙22'将钢制件转移到氟化室23'进行氟化，此后再将钢制件放回氮化室24'进行氮化。在这种情况下，氮化室24'的预热是利用钢制件氟化时的热量完成的。

因此，按照本发明，破坏了氟化物膜后可暴露的钢表面已经高度活化，氮原子作用在此活化的表面上形成了深度大并且均匀的超硬氮化层。再者，氮化所用的气体是以氟为基础的混合气体，与使用 NF_3 相比较，不但便宜，还容许使用较低的氟化温度，因而实际上降底了处理费用。

本发明的图1是用于本发明热处理炉一例的剖面图，图2为另一加热炉的简图。

现将本发明实施例叙述如下：

首先叙述使用双加热炉的实例

实例1

氟化

制造一些奥氏不锈钢螺丝钉（样品），用三氟乙烯蒸气洗涤。将螺丝钉放入第一加热炉（图1），按前述方法在200℃下充分加热，然后在此条件下，将由10%F₂和N₂组成的混合气引入炉中，速率为每单位时间5倍炉的内容积，制件在其中保持60分钟，然后取出一些样品，检查每个样品的表面层，确证已在整个表面形成了氟化物膜。

氮化

将经上述氟化处理过的样品转移至第二加热炉A'，在炉中导入NH₃ + 50%RX气于530℃下氮化6小时，处理完毕后，样品经空气冷却并从炉中取出。上述步骤提供了用氮气表面硬化了的奥氏不锈钢螺丝钉。

对比实例1

除以N₂ + NF₃（浓度：1%）混合气代替氟化气和用410℃的氟化温度外，重复实例1所述步骤，得到氮气表面硬化的奥氏不锈钢螺丝钉。

将实例1和对比实例1的产品氮化外表的硬度、条件和厚度进行比较，结果发现二者产品的质量相同。对照起来，实例1的产品费用是对比实例1的产品费用的三分之一。

实例 2

氟化

制造一些汽车发动机吸气阀（样品），将其直接置于加热炉 A 并将温度升至 280°C 。在此条件下导入 $\text{N}_2 + 10\%\text{F}_2 + 8\%\text{NF}_3$ 组成的混合气体，速率为每单位时间 10 倍炉内容积，制件在炉中保持 30 分钟。此后，取出一些样品，检查每一样品的表面层。结果确证，整个表面已形成了氟化层。

氮化

将上述经氟化处理的样品转移至第二加热炉 A' 并加热至 570°C 。在此情况下引入 $\text{NH}_3 + 50\%\text{RX}$ 氮化气体 120 分钟。此后样品用空气冷却并自炉中取出。

对比实例 2

用 NF_3 (1%) + N_2 掩蔽气体在与实例 2 相同的条件下加热至 380°C 进行氟化提供发动机吸气阀样品。

实例 2 的产品与对比实例 2 的产品的质量相同，在发动机吸气阀产品的费用中氟化气费用占的比例对比实例 2 中用 NF_3 得到的产品低 40%。而且氟化步骤的加热和冷却时间能减少 75 分钟。

下面是使用同一加热处理炉（B）的实例

实例 3

氟化和氮化是用具有氟化室和氮化室的同一加热处理炉（图

2) 进行的。用说明书正文所述方法进行分别处理, 每一处理的条件如实例 1, 得到与实例 1 相同的结果。

实例 4

用具有氟化室和氮化室的热处理炉(图 2)进行氟化和氮化, 按说明书正文所述方法分别处理, 每一处理的条件与实例 2 相同, 得到与实例 2 相同的结果。

如前已述, 采用基于廉价的氟的混合物进行氟化的本发明方法可以大大降低处理所需费用, 而且因为氟化可在比用 NF_3 进行氟化低 $100-150^\circ\text{C}$ 的温度下进行, 降低了需求的热能, 这也显著地降低费用。特别是因为氟化能在这样一种相对低的温度下进行, 氟化后的冷却时间也可缩短, 整个生产过程就可加快。再者, 氟有强烈的气味, 比 NF_3 更易检漏, 更可保证防止与有害的 F_2 相联系的污染问题。另外, 氟化的低温在具有氟化室和氮化室的同一热处理炉(连续炉)的情况下在设计上是有好处的, 例如, 氟化室和氮化室之间的隔离墙密封材料的使用时间延长了; 因为氟化所用的氟是高腐蚀性的, 但当氟化温度低时, 密封材料性质的老化结构是较不明显的, 所以可以实现较长的材料寿命, 其他的优点是增强结构和其他结构元件的简化和寿命的延长。

说明书附图

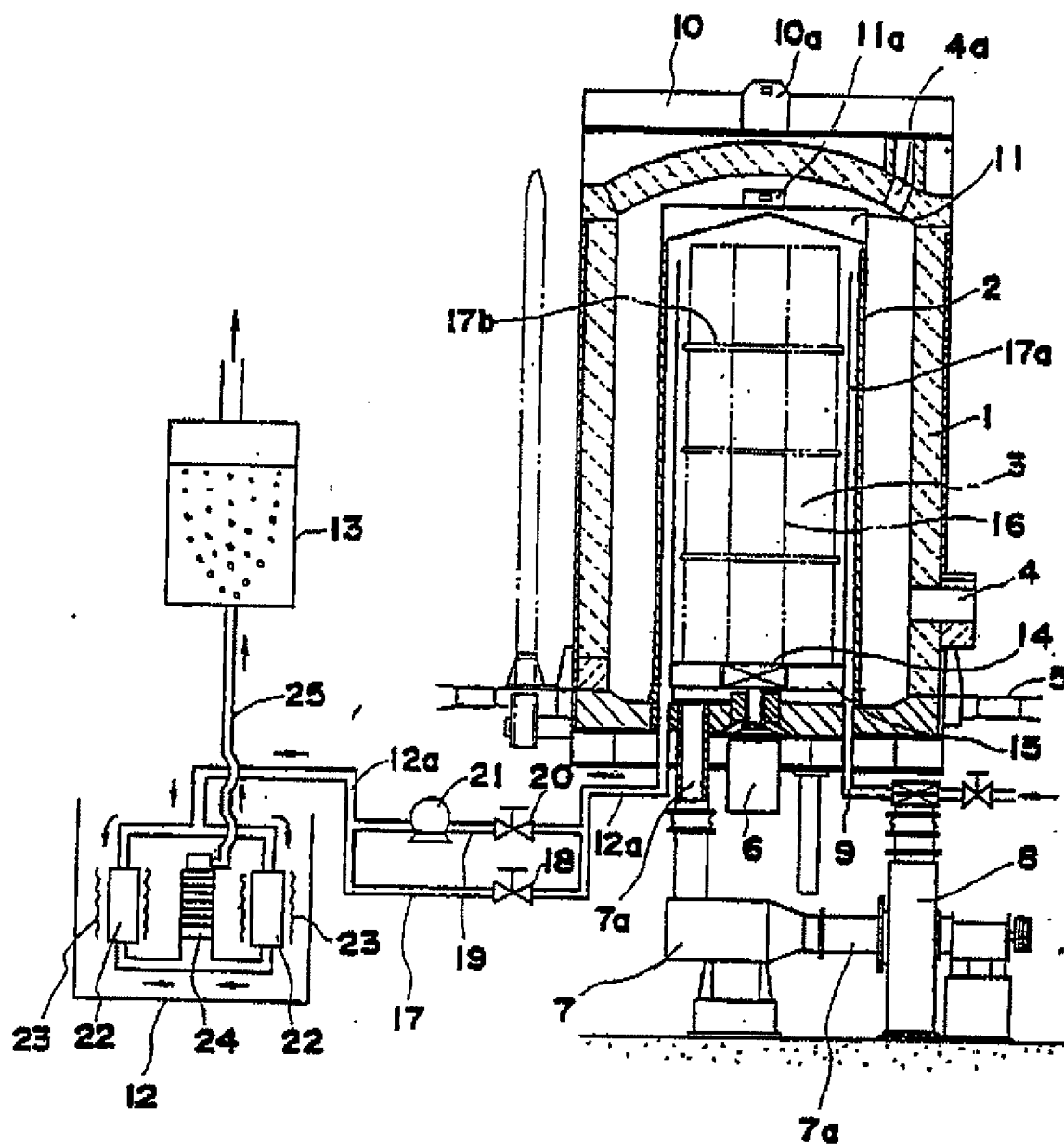


图 1

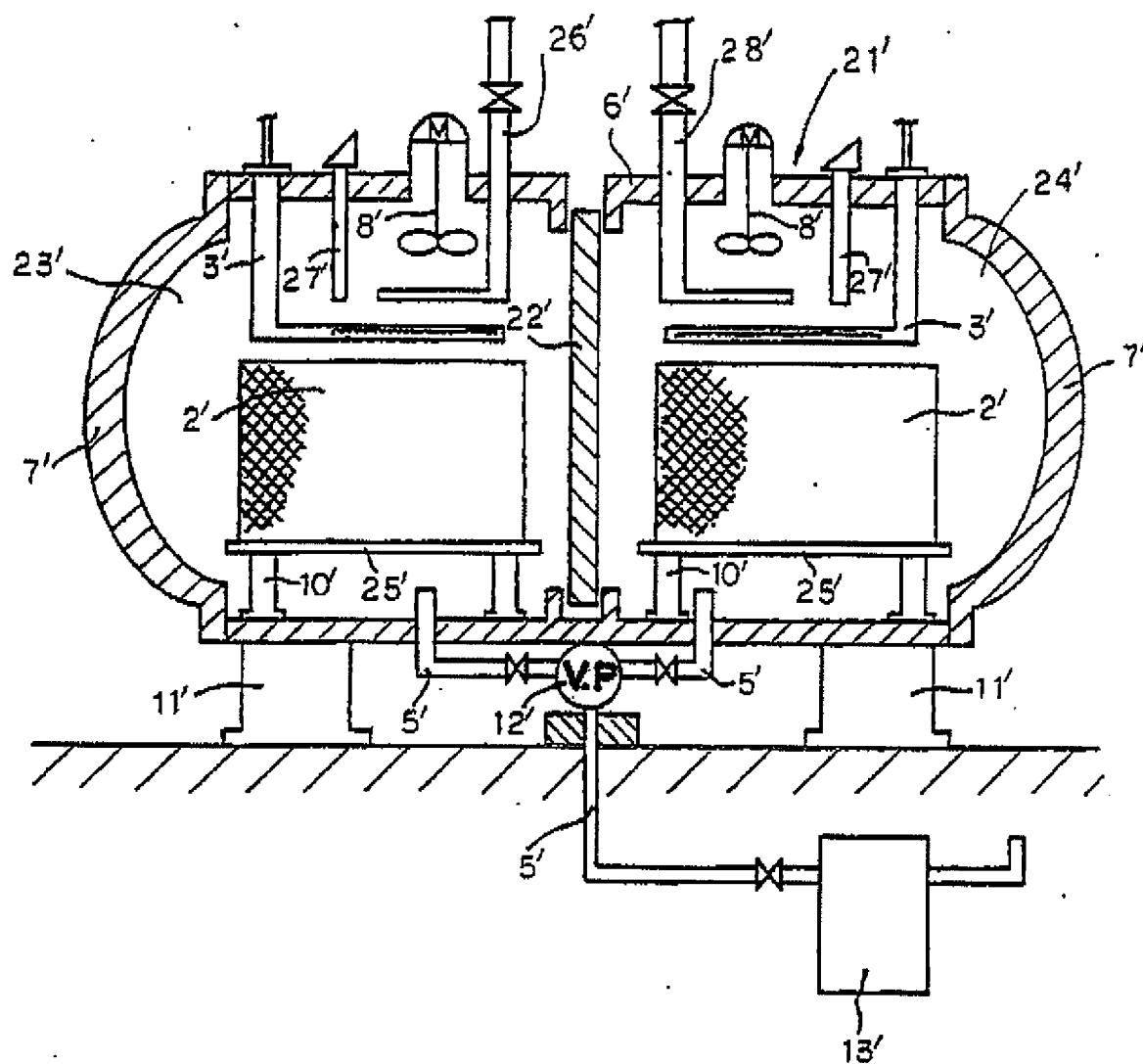


图. 2